

⑪ 公開特許公報(A) 平4-50234

⑫ Int. Cl.³

C 08 J 3/03

識別記号

庁内整理番号

7918-4F

9158-3B

9048-3B

9048-3B

D 21 H 1/34

D 06 M 15/233

21/00

C

Z※

⑬ 公開 平成4年(1992)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 形状記憶樹脂エマルジョンおよびその製法

⑮ 特 願 平2-157752

⑯ 出 願 平2(1990)6月18日

⑰ 発 明 者 池 松 武 司 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑱ 発 明 者 宮 本 浩 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 唐 牛 正 夫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 一雄

最終頁に続く

1. 発明の名称

形状記憶樹脂エマルジョンおよびその製法

2. 特許請求の範囲

1. 形状記憶性を有する樹脂を、界面活性剤の共存下、重量平均粒径0.1~10 μ mに、水中に分散、乳化して成る形状記憶樹脂エマルジョン。

2. 形状記憶樹脂100重量部に対して、沸点50~300℃の有機溶剤0.1~100重量部を含ませてなる特許請求の範囲第1項記載の形状記憶樹脂エマルジョン。

3. 形状記憶樹脂を有機溶剤に溶解し、界面活性剤の共存下に、機械的に水中に分散、乳化させる工程、その後必要により、溶剤を除去させる工程からなる特許請求の範囲第1および2項記載の形状記憶樹脂エマルジョンの製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は形状記憶樹脂エマルジョンおよびその製法に関するものである。詳しくは、形状記憶性樹脂、特に感熱性の形状記憶性を有する樹脂を、界面活性剤の共存下に、重量平均粒径0.1~10 μ mに、水中に分散、乳化させて成る形状記憶樹脂エマルジョンおよびその製法に関するものである。

この形状記憶樹脂エマルジョンは、浸漬成形、キャスト成形、カーベットバックサイジング、刷、低加工、繊維処理、布処理、表面フット、接着剤等の用途に使用することによって、形状記憶性能に基づき従来のない性能を達成することが出来る。

【従来の技術】

感熱性の形状記憶樹脂、即ち常用温度で加えられた変形が、一定温度に加熱することによって元の形状に回復する性能を有する樹脂として、既に

多くの樹脂材料が公知になっている。形状記憶樹脂を構造から分類して、数タイプのものが知られている。すなわち、

(1) 結晶性ポリオレフィンの架橋物(米国特許公報3086242号)、結晶性トランスポリソプレンの架橋物(特開昭61-16956号公報)、結晶性トランスポリブタジエンの架橋物(米国特許公報3139488号)等の低温度軟化性樹脂の架橋構造体

(2) ポリノルボルネン(特開昭59-53528号公報)、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、AB樹脂(アクリロニリル-ブタジエン樹脂)等の低温度軟化性の超高分子重合体

(3) フッ素樹脂系ブロック共重合体、ポリエステル、ポリエーテルまたはポリウレタン系のブロック共重合体樹脂(公衆特許昭62-501778号公報)、結晶性のスチレン-トランスブタジエン系ブロック共重合体(特開昭62-275114号公報)等の低温度軟化性のブロック共重合体樹脂に分類できる。この内、特に上記分類(2)および(3)に属

き、しかも同一樹脂濃度ではその粘度が著しく低い、樹脂濃度を高めて使用できることを見出し本発明に到達したものである。

即ち、本発明は、形状記憶性能を有する樹脂を、界面活性剤の共存下、重量平均粒径0.1~10 μ に水中に分散、乳化して成る形状記憶樹脂エマルジョンおよびその製法に関するものである。

本発明の形状記憶樹脂エマルジョンにおいて使用できる形状記憶樹脂は、基本的には有機溶剤に可溶な形状記憶材料であれば、如何なる形状記憶樹脂でも使用できる。特に好ましい形状記憶樹脂は熱可塑性タイプのものであり、この好ましい具体例としては、ポリノルボルネン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、AB樹脂、フッ素樹脂系ブロック共重合体、ポリエステル、ポリエーテルまたはポリウレタン系のブロック共重合体樹脂、結晶性のスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体、結晶性のスチレン-トランスブタジエン共重合体水素物等から成

するものは、一般に有機溶剤に可溶であるために、溶液として直接成形したり、樹脂等に含浸処理したりする用途への利用が提案されている。

【発明が解決すべき課題】

しかし、形状記憶樹脂を有機溶剤に溶解して用いるこれらの従来方法においては、当然の帰結として、有機溶剤に基づく危険性および有害性が大きな問題となるものであった。またさらに、形状記憶樹脂の有機溶剤溶液は、通常高い溶液粘度を示して加工性、作業性を悪くするために、その溶液粘度は低く押さえる必要があり、この点作業効率上の問題を有するものであった。

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上述の問題点を解決するために鋭意検討した結果、形状記憶樹脂を界面活性剤の共存下、水中に分散、乳化して成る形状記憶樹脂エマルジョンを用いることによって、有機溶剤使用による危険性、有害性における問題を解決で

る形状記憶樹脂材を準備することができ、最も好ましい形状記憶樹脂材としては結晶性のスチレン-トランスブタジエン系ブロック共重合体、結晶性のスチレン-ブタジエン共重合体水素物を準備することができる。またその形状記憶性能を失わない範囲で、他の樹脂性能、例えば強度、耐衝撃性、附性、柔軟性、耐屈曲性等の樹脂性能を改良するために、他の公知の樹脂あるいは高分子材を混合して用いることが好ましい場合もある。ただしこの場合においても、形状記憶樹脂が少なくとも重合体成分として30重量パーセント含まれていなければ本発明の目的である形状記憶樹脂性能を十分達成できない。

本発明の形状記憶樹脂エマルジョンにおいては、乳化剤は、例えば陽イオン界面活性剤、陽イオン-界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤等、各種の界面活性剤から選ぶことができる。界面活性剤の具体例としては、例えば界面活性剤便覧 第7刷、昭和43年7月30日発行、産業図書株式会社、に記載されるところから自由に選

ぶことができる。これらの界面活性剤はいくつかの種類物を混合して用いても当然構わない。イオン性界面活性剤、特に陰イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤とを混合使用することにより、一般に好ましい結果を達成できる。特に好ましい界面活性剤は、親油性基として芳香族炭化水素基を含むデヒドスのHLSB値(同じく界面活性剤便覧参照)が5〜4.0の範囲の陰イオン性または非イオン性界面活性剤である。

本発明において用いられる界面活性剤の使用量は、形状記憶樹脂100重量部に対して、0.1〜2.0重量部であり、好ましくは1〜0.8重量部であり、特に好ましくは2〜0.5重量部の範囲である。界面活性剤の使用量が0.1重量部未満では得られるエマルジョンの形態としての安定性が不十分であり、また2.0重量部を超えると樹脂材としての実用性能が大幅に低下することになり好ましくない。

本発明において用いられる界面活性剤は、形状記憶樹脂溶液と水とを分散、乳化して形状記憶樹

脂エマルジョンを製造する際に、分散媒体である水に溶解して用いることが一般的である。しかし、界面活性剤の種類によっては形状記憶樹脂溶液に溶解して用いることが好ましい場合がある。また、イオン性界面活性剤においては、例えば親油性基を含む有機酸を形状記憶樹脂溶液に溶解し、対イオンとなる水溶性ナトリウムを水に溶解する等、界面活性剤成分を分割して溶解し、両溶液を乳化時に混合する方法によって、さらに好ましい乳化力を達成できる場合がある。

形状記憶樹脂エマルジョンを製造する際に用いる形状記憶樹脂溶液の有機溶剤は、用いる形状記憶樹脂を溶解できる各種の有機溶剤から自由に選択できるが、これらの有機溶剤は通常本発明のエマルジョンの媒体である水と実質的に非相溶のものから選択することが好ましい。使用できる有機溶剤の好ましい具体例としては、形状記憶樹脂の種類にもよるが、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の脂肪

族炭化水素あるいは脂環族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン、二塩化メタン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。またいくつかの有機溶剤の混合剤であっても当然構わない。

形状記憶樹脂溶液は5〜30重量パーセントの濃度範囲で通常用いられる。5重量パーセント未満では形状記憶樹脂エマルジョンの生産効率が大きく低下し、30重量パーセントを超えると溶液の粘度が著しく上昇し分散、乳化操作が困難になる場合がある。

本発明において、該形状記憶樹脂の有機溶剤溶液を水に分散、乳化させる装置としては、公知の各種の分散、乳化機を使用できる。これらの具体例としては、各種のミキサー、ホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル、超音波乳化機などの公知の装置が利用できる。

形状記憶樹脂エマルジョンの粒径は、脱脂後の最終製品として、重量平均粒径0.1〜10 μ の範囲でなければならない。重量平均粒径が

0.1 μ 未満では、エマルジョンの粘度の上昇を来して好ましくないし、10 μ を超えるとエマルジョンの形態としての安定性が大幅に低下して好ましくない。エマルジョンの重量平均粒径は、その視野の光学顕微鏡写真の粒子全数を解析することにより、測定できる。

次に、形状記憶樹脂の有機溶剤溶液の水分散、乳化液中の有機溶剤を除去する方法としては、加熱蒸留法、スチームストリッピング法等の公知の脱溶剤法を用いることができる。溶剤はこれらの方法でほとんど全量を除去できるが、必要により一部の溶剤を残してもよい。これらの有機溶剤の残存は、本発明の形状記憶樹脂エマルジョン使用時の各種成形適正温度あるいは各種貯蔵適正温度を下げることになり、好ましい効果が達成できる場合がある。

このようにして得られる形状記憶樹脂エマルジョンは、通常1〜40重量パーセント程度の樹脂濃度を有するものであり、通常このまま各種用途に使用できる。しかし場合によりさらに樹脂濃

度の高いエマルジョンが要求される場合がある。
40～60重量パーセント程度の樹脂濃度に濃縮する方法としては、クリーミング法、遠心分離法あるいは水の蒸発除去法等の公知の方法を利用することができる。

本発明の形状記憶樹脂エマルジョンは、必要により増粘剤を添加することによって、粘度を高めることもできる。増粘剤としてはメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸またはその誘導体、ポリアクリル酸のナトリウム塩あるいはアンモニウム塩等の水溶性高分子から選ぶことができる。

本発明の形状記憶樹脂エマルジョンは、その樹脂性能を有効に生かす各種用途に使用できるが、その使用にあたっては、その性能を改良するためには天然ゴムラテックス、合成ゴムラテックスまたは各種樹脂エマルジョンと併用することもできる。エマルジョンとして併用できる好ましい樹脂の具体例としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エ

ポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂、アクリッド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂等を挙げることができる。

本発明の形状記憶樹脂エマルジョンは、必要により不凍液や一般的な樹脂材にもちいられる軟化剤、充填剤、粘着剤、劣化防止剤、着色剤等の配合剤を添加することもできる。

不凍液の具体例としては、エチレングリコール、グリセリン等の公知のものを利用できる。

軟化剤としては、パラフィン系、ナフテン系、アロマ系、流動パラフィン、スピンドル油等の石油系炭化水素、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等の合成エステル系軟化剤、ステアリン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸またはそのエステル化合物等を挙げることができる。また、本発明の形状記憶樹脂エマルジョンは、使用時の各種成形適正温度あるいは各種処理適正温度を上げるために、キシレン、エチルベンゼン、デカリン、テトラリン等から選ばれる形状記憶樹脂に比較的

良溶性で、かつ比較的高濃度の溶液をエマルジョンに添加することもできる。

充填剤としては炭酸アルミニウム、クレイ、タルク、含水ケイ酸、無水ケイ酸、マグネシア、亜鉛、カーボンブラック、硫酸バリウム等の無機充填剤を挙げることができる。

粘着剤としては天然ロジン、変性ロジン、クマロインデン樹脂、テルペン樹脂、シクロペンタジエン樹脂、各種炭化水素樹脂等を挙げることができる。

劣化防止剤としては、一般に樹脂材に使用される安定剤、酸化防止剤、紫外線防止剤等から選んで使用できる。

また、着色剤としては公知の無機あるいは有機の着色剤あるいは顔料から選んで使用できる。本発明の形状記憶樹脂エマルジョンは成形後あるいは処理操作後、樹脂材の強度や形状記憶性能等の改良するために、用途によっては必要に応じて、各種パーオキシド化合物、各種の加酸剤、各種共有結合性もしくはイオン結合性架橋剤を予め配

合し、成形もしくは処理後架橋反応を行うこととできる。

上述の各種の配合剤等は、通常水溶液もしくは水分散液として本発明のエマルジョン中に加えるのが好ましいが、エマルジョン製造時形状記憶樹脂の有機溶液中に、予め加えることも可能である。

【実施例】

以下の実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

形状記憶樹脂としてアスマー（旭化成工業（株）の形状記憶樹脂製品）100重量部、不均化ロジン酸2重量部およびHLB15であるポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル2重量部を溶剤であるトルエン900重量部に溶解した有機溶剤溶液と、不均化ロジン酸と等モルの水酸ナトリウムを溶解させた水溶液1000重量部

とを、加圧ポンプを用いて、先端の線速度が毎分2000mで回転する円錐台形のローターを有するコロイドミル型乳化機に連続的に圧入しながら乳化をおこなった。生成した有機溶剤を含む形状記憶樹脂エマルジョンを加熱ジャケットを有する攪拌槽に注入し、脱降下に加熱することによって溶剤を蒸発除去した。この時、溶剤と共に一部の水が蒸発し、固形分濃度12重量パーセントの希薄エマルジョンを得た。これを円筒型の遠心分離機に注入し、固形分濃度52重量パーセント、重量平均粒径1.1 μ mの濃縮形状記憶樹脂エマルジョンを得ることができた。

実施例2

形状記憶樹脂として、結晶性のスチレン-ブタジエン水添ブロック共重合体(A-B-C-D)型ブロック共重合体、AおよびCは水添前のミクロ構造において1、2結合含有率14パーセントのブタジエンの水添ブロック、BおよびDはポリスチレンブロックでありそれぞれの自重合率はA:

B:C:D=10:17, 5:55:17, 5であり、その全体としての重量平均分子量は6,2万である。またポリブタジエン部の水添率は99パーセントであり、ポリスチレン部の水添率は1パーセント未満である)を用いる他は実施例1と同様に実施し、固形分濃度54パーセント、重量平均粒径0.9 μ mの濃縮形状記憶樹脂エマルジョンを得ることができた。

実施例3

ロジン酸の替わりにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用い、水側に水酸化ナトリウムを溶解しない他は実施例1と同様に実施し、固形分濃度51パーセント、重量平均粒径1.0 μ mの濃縮形状記憶樹脂エマルジョンを得ることができた。

実施例4

実施例2の形状記憶樹脂エマルジョンに重合キシレンを、樹脂材100重量部にたいして3重量部に成る如く添加し、樹脂中に有機溶剤を含浸さ

せた濃縮形状記憶樹脂エマルジョンを得た。

実施例5

実施例1~4で得た形状記憶樹脂エマルジョンをガラス板上に流し、80℃で加熱乾燥することによって、キャストフィルムを得、その性能を評価した。

図 - 1

樹脂相	引張強度 (kg/cm ²)	延伸伸び (%)	形状記憶性
実施例1	130	310	良好
実施例2	250	620	良好
実施例3	140	350	良好
実施例4	330	700	良好

引張強度、延伸伸び測定条件:

キャストフィルムをJIS3号ダンベルでカットし、25℃において、引張強度5.0mm/分で測定した。

形状記憶性能:

キャストフィルムを25℃で2倍長に延伸し、その後100℃に加熱すること、その回復率を

表 - 2

樹脂種	膜の強さ	耐熱性	耐回復性
実施例1	○	○	◎
実施例2	◎	◎	○
実施例3	○	○	◎
実施例4	◎	◎	○
比較例1	×	×	×

◎: 特に優れる

○: 優れる

×: 劣る

測定した。その結果、全試験とも90パーセント以上（残留伸びが10パーセント未満）の良好な形状回復特性を示した。

実施例6

実施例1～4で得た形状記憶樹脂エマルジョンを、水で固形分濃度10重量パーセントに成る如く希釈し、これを0.3mm厚平滑織布に、希100重量部に樹脂成分10重量部に成る如く塗りおし塗布し、80℃で加熱乾燥した。樹脂加工を施していない織布を比較例として、結果を表-2に示す。

得られた形状記憶樹脂含浸布はある程度耐水性を有し、膜が強く、膜がより強くかつ膜がよってもスチーム等により膜を溶すことができる等耐熱性に優れるものであった。

【発明の効果】

本発明の形状記憶樹脂エマルジョンは、浸漬成形、キャスト成形、カーベットバックサイジング剤、添加剤、織造処理剤、毛髪処理、布処理剤、表面コート剤、接着剤等の用途に使用できるものであり、それぞれ感熱性の形状記憶性に基づく各種効果、例えば形状記憶性、形状の加熱付与性等の優れた効果を付与できる。また有機溶剤に溶解して使用する従来方法に比較して、有機溶剤に基づく危険性および有害性の問題がない。さらに、その粘度も通常低い故に、樹脂濃度を高くでき作業性においても優れたものと成る等、優れた効果を達成できるものである。

また、布に含浸もしくは塗布することによって、布使用時に発生する皺や折目などは、感熱性の形状記憶樹脂の特徴を生かし、熱処理により元の形状に回復させ、容易かつ簡単に除去できるという効果を達成できる。しかも、この布は外観が美麗でかつ強靱で、耐久性にも優れるという効果を達成できる。

第1頁の続き

⑨Int. Cl.³

識別記号

序内整理番号

// C 08 J 5/18
C 08 L 101/00
D 06 M 15/233
23/08
D 21 H 19/16

L T B

8517-4F
7167-4J